Zur Chemie und Struktur der Schwefeldiimine

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von

Diplom-Chemiker
NORBERT WINGENDER
aus Essen

1989

UNIV.
LIBRARY
PURL.

Zur Chemie und Struktur der Schwefeldiimine

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von

Diplom-Chemiker
NORBERT WINGENDER
aus Essen

Referent: Prof. Dr. mult. A. Haas

Korreferent: Prof. Dr. K. Wieghardt

Tag der mündlichen Prüfung:

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 1984 bis Januar 1989 am Lehrstuhl für Anorganische Chemie der Universität Bochum durchgeführt.

Meinem Lehrer,

Prof. Dr. mult. A. Haas,

danke ich für die Förderung meiner Arbeit, für wertvolle Ideen und für seine Geduld.

Ich danke Herrn Prof. Dr. V. Staemmler und Herrn U. Fleischer für die Unterstützung bei den ab initio-Rechnungen und die Überlassung von Computer und Rechenzeit.

Diese Arbeit widme ich

Almut und Klaudia,

von denen ich viel gelernt habe,

und meinen Eltern.

"Stets findet Überraschung statt,
wenn man es nicht erwartet hat."

Wilhelm Busch

Inhaltsverzeichnis

Seite

1 Einleitung 1

2 Versuchsergebnisse und Folgerungen 9

^{15}N-spektroskopische Strukturermittlung von $[(CH_3)_3Si]_2N_2S$ 15

Adduktverbindungen von Schwefeldiimidderivaten mit Lewis-Säuren 17

Reaktion der Lewissäure-Addukte mit HCl und HBr 24

Darstellung von $(SN)_2SnCl_6$ 27

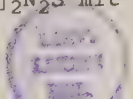
3 Ab initio-Rechnungen an Schwefeldiimid, Thiazylamin und einer weiteren isomeren Struktur 29

4 Beschreibung der Versuche

Hochaufgelöstes ^{15}N-NMR-Spektrum von Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid 39

^1H-NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktion von $[(CH_3)_3Si]_2N_2S$ mit FSO_3H bei tiefen Temperaturen 40

Reaktion von $[(CH_3)_3Si]_2N_2S$ mit CF_3SO_3H 41



Seite

Darstellung der Adduktverbindungen mit Lewis-Säuren 42

$[(CH_3)_3Si]_2N_2S \cdot SnCl_4$ 43

$[(CH_3)_3Si]_2N_2S \cdot SnBr_4$ 44

$[(CH_3)_3Si]_2N_2S \cdot HgX_2$ (X = Cl, Br) 46

Reaktion von $[(CH_3)_3Si]_2N_2S \cdot SnCl_4$ mit HCl und DCl 48

Unabhängige Darstellungen von $(SN^+)_2SnCl_6$ 50

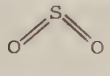
Ausgangsverbindungen 52

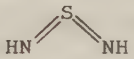
5 Zusammenfassung 53

6 Literatur 54

1 Einleitung

Schwefeldiimid (1) leitet sich formal nach dem Grimm'schen Hydridverschiebungssatz vom isosteren Schwefeldioxid ab, indem man die Sauerstoffatome durch doppelt gebundene NH-Gruppen ersetzt:

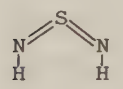




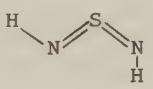
(1)

1 enthält wie SO_2 Schwefel der Oxidationsstufe +IV [1, 2]. Die beiden Verbindungen sind außerdem isovalenzelektronisch und sollten ähnliche Strukturen besitzen, da auch die Elektronegativitäten von =O und =NH recht ähnlich sind. Der wichtigste Unterschied liegt in der wesentlich größeren Stabilität des SO_2 im monomeren Zustand. Im Gegensatz zu SO_2 sollte Schwefeldiimid in mehreren verschiedenen Konfigurationen vorkommen können, außerdem ist eine weitere tautomere Struktur, die Thiazylamin-Form, vorstellbar:

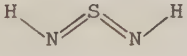
Diimid-Formen:



syn, syn

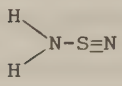


anti, syn



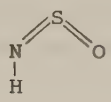
anti, anti

Thiazylamin-Form:



Sämtliche Verbindungen dieser Reihe konnten bisher trotz zahlreicher Versuche [1, 3] nicht dargestellt werden. Wesentlich für das Verständis dieser Verbindungen ist die Kenntnis über die relativen Stabilitäten, vor allem der Thiazylamin-Form gegenüber den Schwefeldiimiden. Überraschenderweise fehlt dazu bisher jede Untersuchung.

Das dem Schwefeldiimid am nächsten verwandte bisher dargestellte Molekül ist das Thionylimin HNSO [4]. Diese Verbindung, von der auch zwei polymere Modifikationen $(HNSO)_x$ bekannt sind, besitzt im monomeren Zustand syn-Konfiguration:



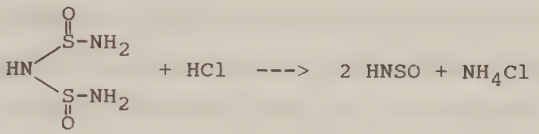
[4]

Ein Tautomeres mit der Struktur

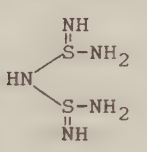
N≡S-O-H

wurde 1975 von TCHIR und SPRATLEY in einer Argonmatrix iso-

liert und IR-spektroskopisch charakterisiert. Thionylimin wurde durch Ansäuern von Disulfinsäurediamid erhalten:



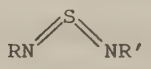
Eine analoge Darstellungsmethode für Schwefeldiimid ist nicht anwendbar, weil die dazu notwendige Ausgangsverbindung



bisher nicht verfügbar ist. Trotzdem wird Thionylimid im allgemeinen als Modellsubstanz für Schwefeldiimid angesehen, da aufgrund von Isosterie, ähnlicher Ladungsverteilung und Molekülgröße z.B. die Schwingungsspektren vergleichbar sein sollten. Geht man aufgrund der strukturellen Gemeinsamkeiten auch von chemischer Vergleichbarkeit aus, so dürfte das Hauptproblem bei der Schwefeldiimid-Darstellung nicht in der Bildung des Moleküls, sondern in der Stabilisierung als Monomer liegen. Dies ist beim Thionylimid der Fall, da auch das Monomer innerhalb kurzer Zeit polymerisiert [4]. Bemerkenswert ist allerdings, daß vom Schwefeldiimid zur Zeit auch noch kein definiertes Polymer der Zusammensetzung $(H_2N_2S)_x$ bekannt ist. Ganz allgemein

scheint die Substitution von =O durch =N-H einen bedeutenden Stabilitätsverlust zu bewirken.

Im Gegensatz zum Schwefeldiimid selbst, aber in Übereinstimmung mit Thionylimid, existieren zahlreiche Derivate des Grundkörpers, die die allgemeine Formel



besitzen. Die meisten davon sind symmetrisch, d.h. R=R'. So ist der zuerst synthetisierte Vertreter der Reihe das wenig stabile Dimethylschwefeldiimid [6]. Diesem folgten neben anderen Alkyl-, Sulfenyl- und Selenenylderivate [7, 8, 9] und vor allem das am häufigsten synthetisch genutzte Derivat, Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid [9]. Letzteres wird auch in dieser Arbeit durchgehend verwendet, da es zahlreiche Vorzüge aufweist, die es für Reaktionen aller Art verwendbar machen.

Von anderen Derivaten des Schwefeldiimids unterscheidet sich diese Substanz durch ihre relativ große Lewis-Basizität (s. diese Arbeit). Obwohl Silylamine - durch partielle Doppelbindung zwischen Si und N - im allgemeinen schwache Lewisbasen sind und viele Schwefeldiimid-Derivate ebenfalls nicht zur Adduktbildung neigen (diese Arbeit), bildet die Silylverbindung hier eine Ausnahme. Die Stabilität der Si-N-Bindung gegenüber Spaltung durch Brönstedtsäuren ist gleichermaßen hoch; beispielsweise ist die

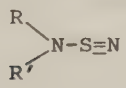
Substanz im Gegensatz zu den anderen Silylaminen nur in geringem Maß hydrolyseempfindlich.

Derivate werden oft nach einem Standard-Verfahren synthetisiert, das die meisten derartigen Substanzen zugänglich macht. Dabei setzt man sekundäre Amine mit monomerem Thiazylchlorid um [11].

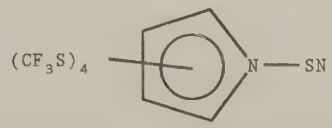
$$RR'NH + ClS{\equiv}N \xrightarrow[\text{Base, -HCl}]{\text{50 - 60°C}} [RR'N\text{-}S{\equiv}N] \longrightarrow R\text{-}N{=}S{=}N\text{-}R'$$

Die Methode ist vor allem für symmetrische Schwefeldiimidderivate brauchbar, allerdings nicht auf diese beschränkt; die Ursache dafür liegt vor allem in der Verfügbarkeit der passenden Amine. die Zwischenstufe, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit von erheblicher Bedeutung ist, wurde bisher nie explizit beobachtet. Sie wird lediglich aus Gründen der Plausibilität postuliert, außerdem findet die anschließende Umlagerung immer in der gezeigten Richtung statt. Der umgekehrte Fall wird in dieser Arbeit erstmals beobachtet, wobei sich zeigt, daß die Richtung der Umlagerung offenbar lediglich von energetischen Faktoren, d.h. hier der Bildung stabiler Produkte, abhängt.

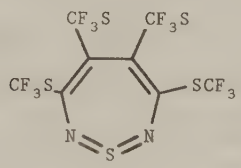
Verbindungen der Form



sind - mit einer Ausnahme - unbekannt. Dabei handelt es sich um den Sonderfall, daß die RR'N-Gruppe in einen Ring mit sperrigem Substituenten, der noch dazu einen Pseudoaromaten bildet, eingebaut ist:

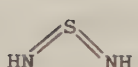


Die Verbindung wurde 1984 von HAAS und KLARE synthetisiert [12] und lagert sich nicht in die denkbare Diimidform



um, was eventuell mit der erheblichen Spannung in dem Produkt zusammenhängt, das notwendig planar sein müßte und in einem 7-gliedrigen Ring vier Doppelbindungen enthielte.

Geht man von der Zahl der Derivate aus, so muß man den Schwefeldiimid-Grundkörper für erheblich stabiler als den des Thiazylamins halten. Vergleicht man jedoch mit Blick auf das Elementverschiebungsprinzip von HAAS [13] diese Moleküle mit den entsprechenden Kohlenstoffverbindungen, so findet man gegenteilige Hinweise:



ist stabiler als $H_2N-S\equiv N$, aber

Schwefeldiimid — Thiazylamin

HN=C=NH ist weniger stabil als $H_2N-C\equiv N$

Carbodiimid — Cyanamid

Aus diesem Grund und wegen der Beobachtung der bereits erwähnten ungewöhnlichen Umlagerungsreaktion werden in dieser Arbeit ausführliche und vollständige ab initio-Rechnungen mit großen Basissätzen einschließlich Strukturoptimierung vorgestellt. Dabei werden die drei möglichen Diimid-Formen und die Thiazyl-Struktur im Hinblick auf ihre Gesamt-Bindungsenergie verglichen. Eine weitere isomere Form, die aber hier nicht vorliegt und auch an anderer Stelle noch nicht beobachtet wurde, wird dabei ebenfalls betrachtet. Sie besitzt folgende Struktur

H-N=N-S-H

und unterscheidet sich von den anderen Molekülen besonders durch die veränderte Oxidationsstufe am Schwefel (+II statt +IV).

Die Ergebnisse zu dieser Struktur werden bei den ab initio-Rechnungen vor allem deshalb mit angegeben, weil ihre Stabilität im Vergleich zu Schwefeldiimiden überraschend hoch ist.

In [3] wird ein ^{1}H-NMR-Spektrum von **1** in Essigsäure angegeben. Es zeigt drei breite Singuletts bei 8.4, 8.8 und 9.2 ppm, die die Autoren versuchsweise dem syn, syn- (8.4 ppm) und dem anti-, syn- (8.8 und 9.2 ppm) Isomeren zuordnen.

Das Spektrum stimmt mit dem in dieser Arbeit gemessenen nicht überein. Da wegen der relativ großen Eigendissoziation von Essigsäure ein H/H-Austausch zu erwarten ist, der erstens die Signale verbreitert und zweitens zu Nebenreaktionen Anlaß geben könnte, wurde im folgenden FSO_3H verwendet. Diese Substanz ist im reinen, d. h. vor allem wasserfreien, Zustand fast undissoziiert und kann auch bei tiefen Temperaturen als Reinsubstanz eingesetzt werden (Essigsäure ist unterhalb von 16°C fest).

2 Versuchsergebnisse und Folgerungen

Zunächst sollte versucht werden, Schwefeldiimid oder sein Tautomeres selbst darzustellen. Als optimale Ausgangsverbindung erschien Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid (2), eine hochsiedende Flüssigkeit, die recht problemlos in einer zweistufigen Synthese zugänglich ist. Diese Substanz wurde mit Säuren der allgemeinen Formel H-X umgesetzt. Dabei werden teils unerwartete, teils vielversprechende Ergebnisse erhalten.

Um den Verlauf der Reaktion IR-spektroskopisch verfolgen zu können, wurde Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid gasförmig in einer IR-Küvette mit HCl umgesetzt. HCl wurde gewählt, weil die Verbindung im Erfolgsfall einfach in deuterierter Form erhältlich wäre, um so die entsprechend deuterierte Form des Produktes zu erhalten. Der Partialdruck der Silylverbindung betrug bei diesen Versuchen ca. 2 mbar. Bis zu einem Gasdruck an HCl von ca. 0.5 bar wurde keine Reaktion beobachtet, oberhalb dieser Grenze wurden lediglich die Silylgruppen angegriffen. Dabei bildete sich überraschenderweise Chlormethan, entgegen etwa der Reaktion von Phenylsilanen mit HCl, die zur Darstellung von Chlorsilanen dient [14]. Warum hier das Halogen nicht, wie sonst üblich, den elektropositiveren Partner (Si) bevorzugt, wurde nicht weiter verfolgt, da die Reaktion offensichtlich nicht das gewünschte Ergebnis zeigte.

Anschließende Versuche mit HBr, bei denen wegen der größeren Säurestärke der Reaktionsdruck auf ca. 100 mbar gesenkt

werden konnte, brachten ein analoges Ergebnis, also die Bildung von Brommethan. Darauf wurde auf die Verwendung von Iodwasserstoff verzichtet. Fluorwasserstoff, der zwar schwächer sauer ist, aber das äußerst stabile Fluortrimethylsilan bilden würde, schied aus, weil nur Glasküvetten mit Alkalihalogenidfenstern zur Verfügung standen.
Für weitere Versuche wurden Sulfonsäuren verwendet, da sie folgende Vorteile bieten:

- In Lösung höhere Säurestärke im Vergleich zu Halogenwasserstoffsäuren, in Reinsubstanz geringe Säurestärke durch geringe Eigendissoziation.
- Bildung von Siloxanen bei Reaktion mit Silylaminen und daher ein stabiles, gut nachweisbares Reaktionsprodukt.

Diese Versuche konnten aus den erwähnten apparativen Gründen nur in präparativem Maßstab erfolgen. Ein Vorversuch im NMR-Rohr als Tieftemperaturmessung in Fluorsulfonsäure führte oberhalb von -40°C zur Reaktion.
Dabei bildeten sich im Verlauf von ca. 2 h zwei neue Signale bei 3.8 ppm (s) und 5.6 ppm (t, 1 : 1 : 1). Mit zunehmender Temperatur wurden diese Signale größer, nach mehrstündigem Belassen bei Raumtemperatur (ca. 20°C) nahm die Höhe des Tripletts auf Kosten der des Singuletts zu.

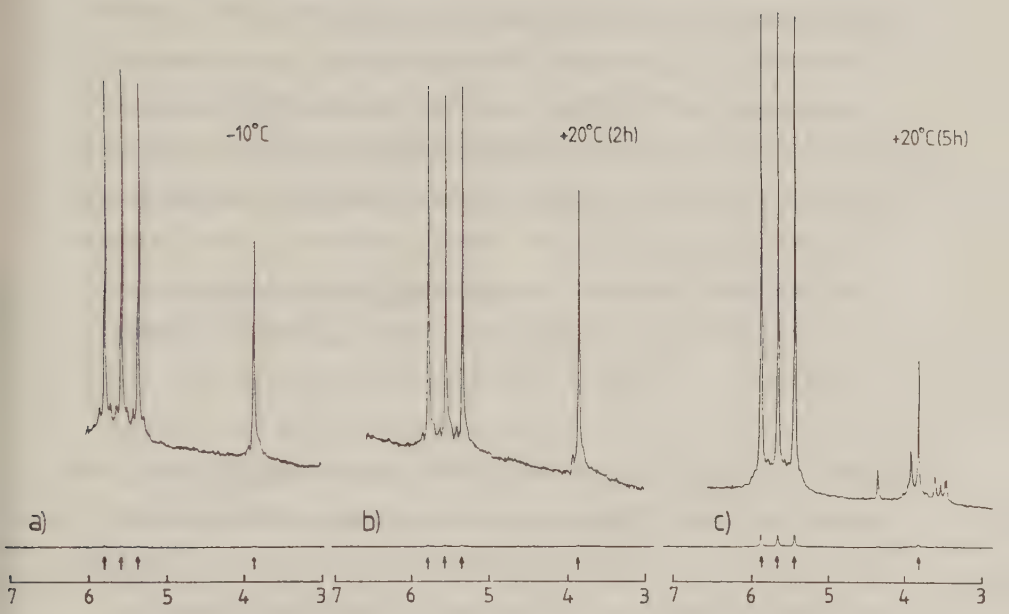


Abb. 1 ^{1}H-NMR-spektroskopische Untersuchung der Umsetzung von **2** mit FSO_2OH.

a) bei -10°C b) bei 20°C (2h) c) bei 20°C (5h)

Das Triplett weist eine 1 : 1 : 1-Kopplung auf und kann daher nur durch Kopplung mit einem Kern vom Spin 1 zustandekommen. Der einzige anwesende Kern mit diesem Spin und nennenswerter Häufigkeit ist ^{14}N. Normalerweise sind bei Kopplungen mit Quadrupolkernen wie ^{14}N die einzelnen Linien schlecht aufgelöst, d.h. es resultieren sehr breite Banden. Da hier aber drei scharfe, völlig getrennte Linien auftreten, muß das Signal zu einem höchst symmetrisch gebauten Molekül gehören; in diesem Fall kommt nur NH_4^+ in Frage [16].

Das Singulett liegt im typischen Bereich für Protonen, die an ein sp^2-hybridisiertes Stickstoffatom gebunden sind. Da das Signal bei höherer Temperatur kleiner wird, während sich das Triplett vergrößert, liegt es nahe, daß sich zunächst Schwefeldiimid bildet und unter Protonierung durch überschüssige Säure anschließend zu der - sicher stabilieren - Ammoniumverbindung weiterreagiert. Dafür spricht auch, daß außer dem Abspaltungsprodukt Trifluormethylsulfonsäure-Trimethylsilylester keine weiteren protonenhaltigen Produkte beobachtet werden.
Erst bei einigem Belassen bei Zimmertemperatur werden die Trimethylsilylgruppen angegriffen, was zu einem Rückgang des entsprechenden Signals und Bildung etlicher neuer Peaks führt. Das ist konsistent mit den Ergebnissen der Reaktion von Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid mit HCl und HBr in der Gasphase (s. o.).

Aus diesen Versuchen läßt sich schließen, daß Sulfonsäuren für Reaktionen am freien Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid geeigneter als Halogenwasserstoffsäuren sind. Vermutlich liegt das an ihrer in Reinsubstanz geringen Eigendissoziation; durch Bildung des stabilen Silylesters wird trotzdem eine hohe Reaktivität am gewünschten Zentrum erreicht.

Um bei präparativen Experimenten ähnliche Versuchsbedingungen zugrundezulegen wie bei den NMR-Experimenten, wurde dabei die Säure (Trifluormethylsulfonsäure) jeweils als Emulsion in Methylenchlorid vorgelegt. Dabei ist der Dissoziationsgrad der Säure allerdings höher als in der Reinsubstanz. In die Vorlage wurde langsam eine Lösung der Silylverbindung in Methylenchlorid getropft. Dadurch wurde die Konzentration an unreagierter Silylverbindung gering gehalten. Nachweisbar waren die Produkte Trifluormethylsulfonsäure-Trimethylsilylester und Ammoniumtrifluormethylsulfonat.
Der Ester wurde in einer GC/MS-Anlage vom Lösungsmittel getrennt und massenspektroskopisch nachgewiesen, seine Identität durch eine unabhängig aus Trimethylsilyl-Dimethylamin und Trifluormethylsulfonsäure dargestellte Probe gesichert. Die Ausbeute an Silylester war - bei ca. 10 proz. Säureüberschuß - quantitativ, die Trimethylsilylgruppen also intakt geblieben. Ein nach Abdestillieren des Lösungsmittels verbleibender öliger Rückstand enthielt den Schwefel aus dem Schwefeldiimid und wurde nicht aufgetrennt.

Aus diesem Experiment lassen sich zwei Informationen gewinnen:

- Die Spaltung der Silylverbindung ist in der gewünschten Weise möglich (Bildung des Silylesters).
- Das Problem liegt in der Stabilisierung der Produkte.

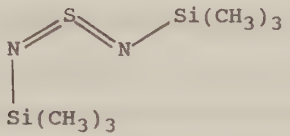
Sinnvoll erschien mit Blick auf den letzten Punkt die Blockierung des Stickstoffs in der Silylverbindung, weil dieser durch Säure-Protonen bevorzugt angegriffen wird und für die Säurespaltung von Silylaminen nicht in unkomplexierter Form benötigt wird. Diese verläuft durch nucleophilen Angriff des Säurerestes auf das Siliciumatom unter Bildung eines 5-gliedrigen Übergangszustandes. Es kamen also Adduktverbindungen mit Lewis-Säuren in Frage, die sich aus vielen Silylaminen bilden lassen [17]. Als Lewis-Säuren verwendet man dabei i.a. kovalente Halogenide der Gruppen II bis IV, die folgende beiden Bedingungen erfüllen:

- sie sind entweder Elektronenmangelverbindungen (wie BCl_3) oder fähig zur Oktettaufweitung (wie $SnCl_n$),
- sie sind nicht reaktiv genug, um mit Silylaminen Halogen-Silane zu bilden.

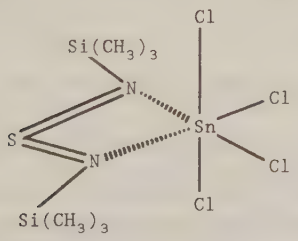
Von der hier verwendeten Ausgangsverbindung wurde bisher nur ein solches Addukt mit $SnCl_4$ als Lewissäure dargestellt (s. u.).

^{15}N-spektroskopische Strukturermittlung von $[(CH_3)_3Si]_2N_2S$

Für Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid wird im allgemeinen eine anti, syn-Konfiguration angenommen [18]:



Von dieser Substanz existiert keine Röntgenstrukturanalyse; ihre Anfertigung wird vor allem dadurch erschwert, daß es sich um eine sehr niedrig erstarrende Flüssigkeit handelt. Darüberhinaus kann die Struktur im Kristall durchaus verschieden von der in der flüssigen Phase oder in Lösung sein. Bei sämtlichen Reaktionen der Verbindung wurde sie bisher gelöst einge-setzt, daher ist die Struktur unter diesen Bedingungen be-sonders interessant.
Die einzige literaturbekannte Adduktverbindung der Substanz (mit $SnCl_4$ [19]) (3) weist anti, anti-Struktur auf:



Eine günstige Methode zur Überprüfung des Sachverhalts bietet die ^{15}N-Kernresonanz, denn die chemischen Verschiebungen der Stickstoffatome müßten im Fall unterschiedlicher

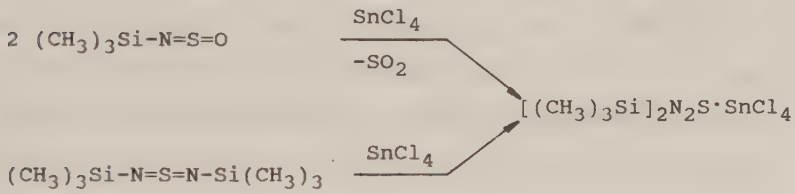
Konfiguration stark voneinander differieren, wesentlich stärker beispielsweise als die - einfacher zu messenden - ^{29}Si-Resonanzen.

Die geringe natürliche Häufigkeit von ^{15}N - unter 0.5 % - wird dadurch kompensiert, daß die zu untersuchende Substanz bereits flüssig ist und somit lediglich noch eine Lock-Substanz zugegeben werden muß. Es kann also bei ca. 90 prozentiger Konzentration gemessen werden. Außerdem kann durch vorherige Messung von ^{14}N in derselben Probe die Signallage recht gut abgeschätzt werden, da die chemischen Verschiebungen von ^{14}N und ^{15}N gleich sind. Ist die Verschiebung in etwa bekannt, kann ^{15}N mit einem schmalen Anregungsimpuls gemessen werden, was wiederum eine kurze Meßzeit und damit viele Messungen, die akkumuliert werden, ermöglicht. Gleichzeitig ist die Auflösung hoch, sie betrug bei den hier ausgeführten Messungen etwa 1 Hz, was ca. 0.025 ppm entspricht.

Das Spektrum zeigt ein reines Singulett, ohne irgendwelche anderen Signale. Kopplung mit Silicium wird - vermutlich wegen der geringen Häufigkeit einer $^{15}N/^{29}Si$-Kombination (ca. 10^{-4}) - nicht beobachtet. Da die chemischen Verschiebungen von syn- und anti- Stickstoff sich sicher erheblich stärker als um 1 Hz - die hier erzielte Auflösung - unterscheiden, ist die anti, syn-Konfiguration in Lösung damit ausgeschlossen. Wegen der Struktur des erwähnten Adduktes muß eine anti, anti-Struktur angenommen werden.

Adduktverbindungen von Schwefeldiimid-Derivaten mit Lewis-Säuren

Zunächst sollte ermittelt werden, welche derartigen Verbindungen prinzipiell darstellbar sind. In der Literatur findet man nur einen Vertreter dieser Klasse, das bereits erwähnte $[(CH_3)_3Si]_2N_2S \cdot SnCl_4$-Addukt [19]. Es bildet sich unter SO_2-Abspaltung aus Trimethylsilyl-Sulfinimid und $SnCl_4$, ist aber auch direkt aus dem Diimid und der Lewissäure erhältlich:



Versuche wurden mit den Lewissäuren $SnBr_4$, SnI_4, $HgCl_2$, $HgBr_2$, HgI_2 und $TiCl_4$ durchgeführt, die mit $[(CH_3)_3Si]_2N_2S$, $(CH_3)_3Si\text{-}NSO$ und $(CF_3S)_2N_2S$ umgesetzt wurden. Dabei wurden im einzelnen folgende Ergebnisse erhalten:

$(CF_3S)_2N_2S$ reagiert mit keiner der Lewissäuren, auch nicht mit $SnCl_4$. Auch Konzentrationserhöhung bis hin zur Reinsubstanz und Temperatursteigerung ändern daran nichts. Da die Bindung in den Addukten über die Stickstoffatome des Diimids erfolgt, ist hierfür wohl der elektronenziehende

Effekt der CF_3S-Gruppe verantwortlich. Dadurch wird die Lewis-Basizität des Stickstoffs reduziert (die Gruppenelektronegativität von CF_3S- liegt etwa zwischen den Werten für Cl und Br).
Da die Reaktionsbedingungen der Synthese von $[(CH_3)_3Si]_2N_2S \cdot SnCl_4$ geändert wurden und aus Gründen der direkten Vergleichbarkeit der Spektren ist der Komplex nachfolgend mit aufgeführt.

$(CH_3)_3Si$-NSO reagiert mit $SnCl_4$ und $SnBr_4$ unter Abspaltung von SO_2 und Bildung der entsprechenden Diimid-Adduktverbindungen:

$$2\ (CH_3)_3Si\text{-}NSO + SnX_4 \xrightarrow[-SO_2]{} [(CH_3)_3Si]_2N_2S \cdot SnX_4$$

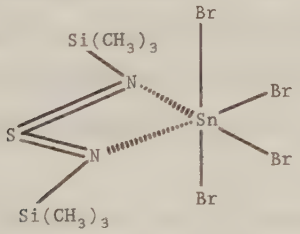
(X = Cl [19], Br)

Da die gleichen Produkte auch aus dem Diimid und der Lewissäure entstehen, kann eine intermediäre Diimid-Bildung angenommen werden:

$$2\ (CH_3)_3Si\text{-}NSO \xrightarrow[-SO_2]{} [(CH_3)_3Si]_2N_2S \xrightarrow{SnX_4} [(CH_3)_3Si]_2N_2S \cdot SnX_4$$

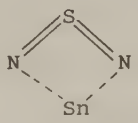
Dafür spricht auch, daß bei der Reaktion mit $SiCl_4$ aus dem Sulfinimid wie aus dem Diimid - IR-spektroskopisch - die gleichen Zersetzungsprodukte ($(CH_3)_3SiCl$, S_4N_4) nachgewiesen wurden, abgesehen natürlich von SO_2.

$[(CH_3)_3Si]_2N_2S$ ist die reaktivste der verwendeten Verbindungen; Produkte werden mit $SnCl_4$, $SnBr_4$, $HgCl_2$ und $HgBr_2$ erhalten. Dabei liegen die Reaktionszeiten zwischen einigen Minuten ($SnCl_4$) und einem Tag ($HgBr_2$). Überraschend ist, daß das Sulfinimid mit den Quecksilberverbindungen nicht reagiert, obwohl die Hg-O-Bindung jedenfalls stabiler als die Hg-N-Bindung ist. Die Produkte mit Silyl-Schwefeldiimid sind gelblich-weiße Festkörper, die mit Ausnahme der $SnCl_4$-Verbindung in allen gängigen Lösungsmitteln einschießlich SO_2 (l) unlöslich sind und auch nicht sublimieren, was ihre Reinigung erschwert. Da von dem $SnCl_4$-Addukt eine Röntgenstruktur existiert und das IR-Spektrum der Bromverbindung bis auf marginale Frequenzverschiebungen dem der Chlorverbindung gleicht, darf auch für $[(CH_3)_3Si]_2N_2S \cdot SnBr_4$ die gleiche Struktur angenommen werden:



Das auffallendste Merkmal in den Spektren, die ansonsten erwartungsgemäß dem des reinen Diimids ähneln, sind die Bandenformen des N=S=N-Systems. Während beim Edukt die antisymmetrische Valenzschwingung eine starke und die symmetrische eine schwache Absorption hervorruft, haben die entsprechenden Banden in den Spektren der Addukte ver-

gleichbare Größe. Alle Banden, auch die der Silylgruppen, sind jedoch relativ zur Konzentration wesentlich schwächer als im Edukt.
Beides könnte damit zusammenhängen, daß in dem (ungefähr planaren) Viererring



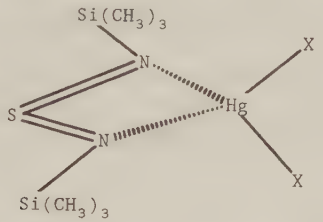
das Dipolmoment wesentlich geringer ist als in der Ausgangsverbindung, in der Elektronendichte durch die beiden Stickstoffatome angezogen wird. Das Dipolmoment weist vom Schwefel weg. Durch das recht elektropositive Zinnatom wird dieser Effekt mit Sicherheit zum Teil kompensiert. Aus dem resultierenden - geringen - Dipolmoment ergeben sich auch kleinere Änderungen bei den Schwingungen, zumal außerdem durch die Ringstruktur die Elongation während der Valenzschwingung deutlich kleiner sein sollte. Die Absolutfrequenzen dieser Signale folgen erwartungsgemäß der Regel

$$"SN_2" \; > \; "SN_2" \cdot SnCl_4 \; > \; "SN_2" \cdot SnBr_4 \quad ,$$

da die reduzierte Masse von links nach rechts zunimmt.

Die Spektren des $HgCl_2$- und des $HgBr_2$-Adduktes sind ebenfalls recht ähnlich; auch hier zeigt sich in den SN-Valenzschwingungen der oben diskutierte Effekt. Die Differenz zwischen den Frequenzen von antisymmetrischer und symmetri-

scher Valenzschwingung ist allerdings noch größer. Für das Intensitätsverhältnis der beiden Signale gilt sinngemäß das gleiche wie bei den Zinnverbindungen; aufgrund der ähnlichen Auswirkungen kann auf eine vergleichbare Struktur am Diimid geschlossen werden.

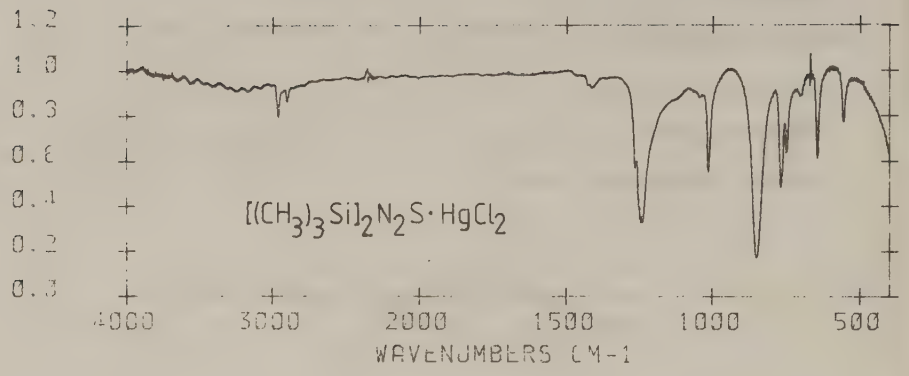


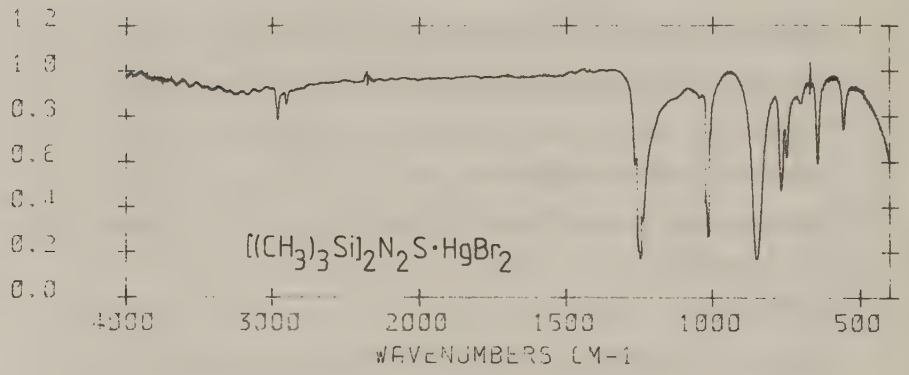
Demnach läge in diesen Molekülen die übliche tetraedrische Struktur [21] des vierfach-koordinierten Quecksilbers vor. Kristalle ließen sich von diesen Substanzen nicht gewinnen, weil sie unlöslich und sehr schwer flüchtig sind (die Flüchtigkeit reichte nicht einmal für die Massenspektroskopie aus).

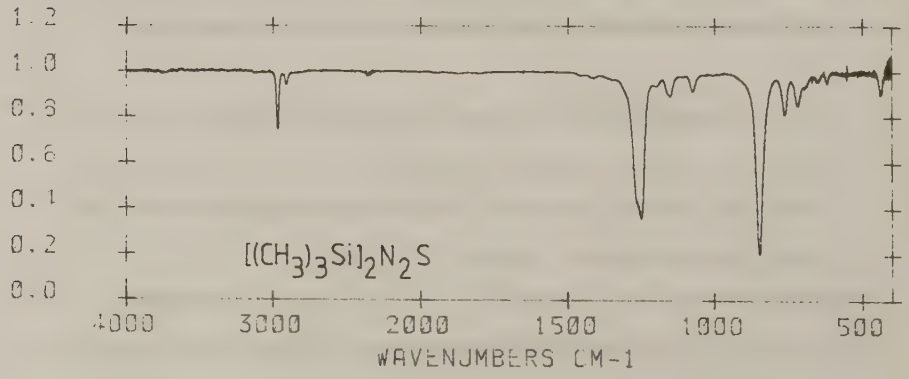
Mit SnI_4 reagierte lediglich $[(CH_3)_3Si]_2N_2S$ nach mehreren Tagen unter Braunfärbung und Iodabscheidung. Verbindungen des oben gezeigten Typs ließen sich nicht gewinnen.

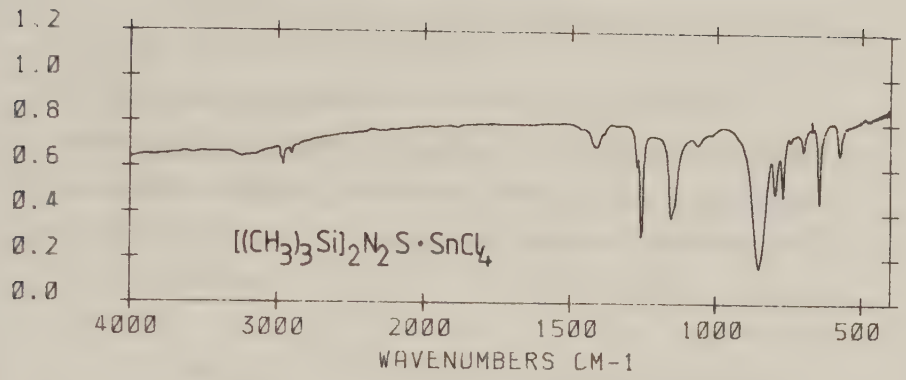
$TiCl_4$ führte bei den beiden Silylverbindungen in heftiger Reaktion zur völligen Zersetzung der Substanzen, wobei $(CH_3)_3SiCl$ und S_4N_4 als - allerdings unspezifische - Produkte nachweisbar waren.

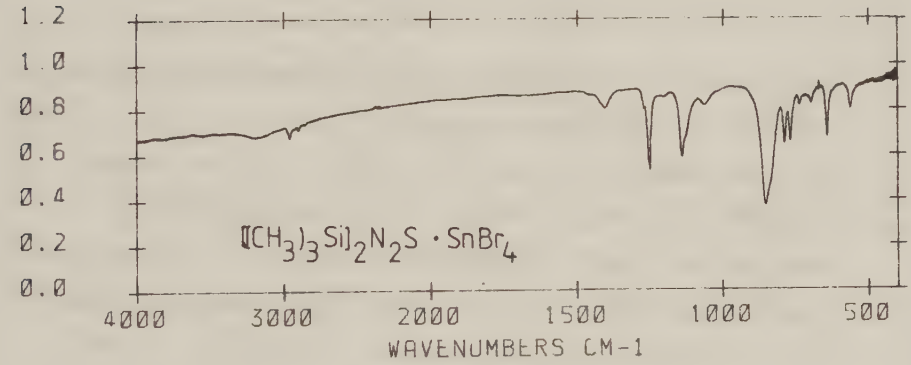
Da jedoch aus dem Silyl-Schwefeldiimid mehrere gewünschte Substanzen darstellbar waren, wurden keine weiteren Versuche, etwa mit Lewissäuren der 3. Hauptgruppe, unternommen.

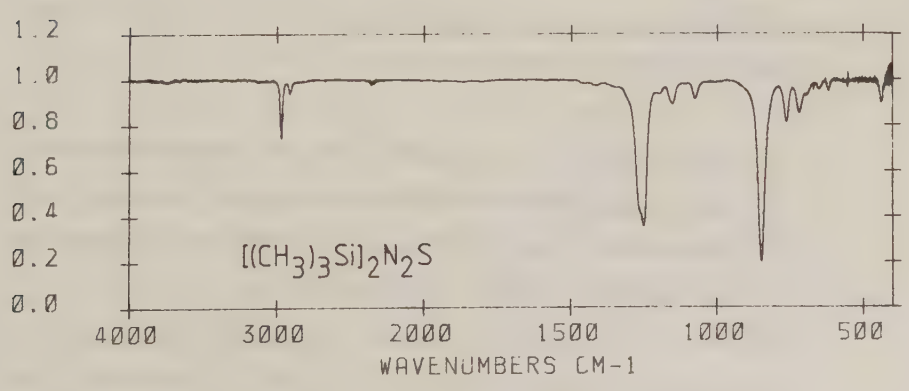

1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
$[(CH_3)_3Si]_2N_2S \cdot HgCl_2$
4000
3000
2000
1500
1000
500
WAVENUMBERS (CM-1


1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
$[(CH_3)_3Si]_2N_2S \cdot HgBr_2$
4000
3000
2000
1500
1000
500
WAVENUMBERS (CM-1


1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
$[(CH_3)_3Si]_2N_2S$
4000
3000
2000
1500
1000
500
WAVENUMBERS (CM-1


1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
[(CH3)3Si]2N2S · SnCl4
4000
3000
2000
1500
1000
500
WAVENUMBERS CM-1


1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
[(CH3)3Si]2N2S · SnBr4
4000
3000
2000
1500
1000
500
WAVENUMBERS CM-1


1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
[(CH3)3Si]2N2S
4000
3000
2000
1500
1000
500
WAVENUMBERS CM-1

Reaktion der Lewissäure-Addukte mit HCl und HBr

In [19] kündigen die Autoren an, die dort beschriebene Adduktverbindung mit HCl umzusetzen; in der weiteren Literatur wird aber nichts mehr darüber erwähnt. Daher wurden diese Versuche zunächst durchgeführt. Ziel war ein Verlauf ähnlich dem folgenden:

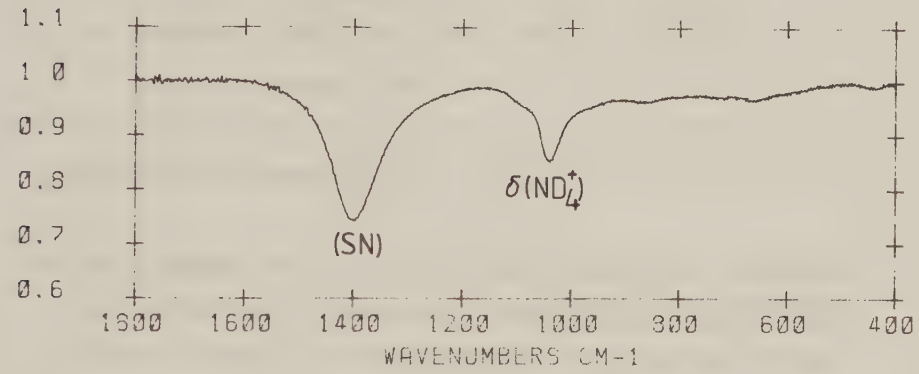
$$[(CH_3)_3Si]_2N_2S \cdot SnCl_4 + 2\ HCl \longrightarrow H_2N_2S \cdot SnCl_4 + 2\ (CH_3)_3SiCl$$

Dazu wurde als Modellsubstanz die Zinnverbindung gewählt und in einer Gas/Festkörper-Reaktion mit HCl umgesetzt. IR-Spektren ergaben zunächst neben $(CH_3)_3SiCl$ als einziges Produkt $(NH_4)_2SnCl_6$. Da sich die Substanz jedoch bei der Reaktion gelb färbt ($(NH_4)_2SnCl_6$ ist farblos) und außerdem aus Bilanzgründen auch eine Schwefelverbindung entstehen muß, andererseits die IR-Spektren oberhalb von 400 cm^{-1} lediglich die Banden der Valenz- (3243 cm^{-1}) und die der Deformationsschwingung (1408 cm^{-1}) von NH_4^+ zeigen, konnten folgende Schlüsse gezogen werden:

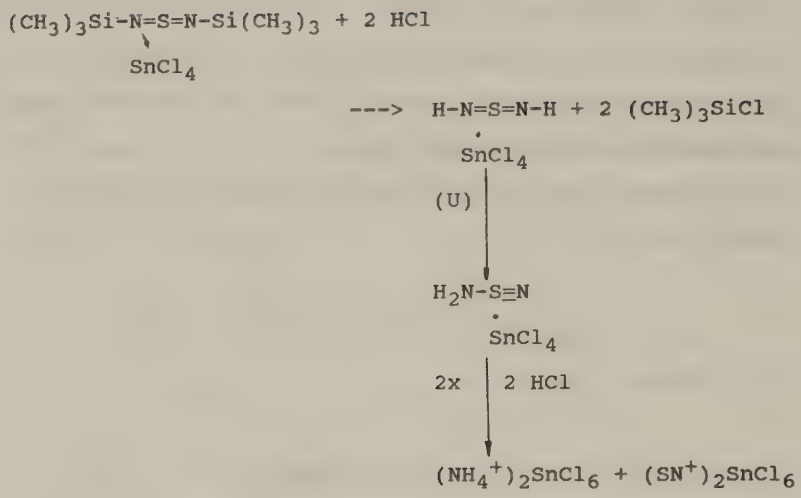
(1) Es muß noch eine weitere Substanz anwesend sein, die bei der gleichen Frequenz wie die NH_4^+-Deformation absorbiert und deren Signal von der Deformationsbande verdeckt wird.

(2) Diese Substanz muß einen einfachen Aufbau haben, da sie sonst keine Signale im IR-Spektrum aufweist.

Um diese Vermutungen zu prüfen, wurden weitere Versuche mit DCl statt HCl unternommen. Ziel war es, die Deformationsbande wegen der Bildung von ND_4^+ statt NH_4^+ zu kleineren Wellenzahlen hin zu verlagern. Dabei sollte die vermutete weitere Bande zum Vorschein kommen. Dabei ergab sich folgendes Spektrum:



Es zeigt sich tatsächlich eine weitere Bande bei ebenfalls ca. 1408 cm^{-1}. Das einzige Teilchen, das als Ursache in Frage kommt, ist SN^+. Als Gegenanion träte dann $SnCl_6^{2-}$ auf. Die Frequenz der ND_4^+-Deformationsbande bei 1038 cm^{-1} wurde auf Grund der NH_4^+-Frequenz (1407 cm^{-1}) nach der harmonischen Näherung geprüft (1028 cm^{-1}).
Dieses unerwartete Ergebnis legt den folgenden Reaktionsverlauf nahe, der eine ungewöhnliche und bisher stets nur in anderer Richtung beobachtete Umlagerung (U) enthält:



Die Reihenfolge der einzelnen Schritte (Umlagerung und Protonierung) geht aus diesem Experiment nicht hervor, der Ablauf als solcher ist jedoch plausibel. Eine solche Umlagerung steht im Widerspruch zu der geringen Stabilität von Verbindungen des Typs $X_2N-S{\equiv}N$ [22]. Die treibende Kraft dürfte in diesem Fall die Bildung des Hexachlorostannat-Ions sein. Wie die folgenden Rechnungen zur relativen Stabilität von Schwefeldiimid und Thiazylamin zeigen, ist die Differenz zwar signifikant, aber gering genug, um durch eine entsprechende Ionenbildung ausgeglichen zu werden.

Darstellung von $(SN)_2SnCl_6$

Die oben beobachtete Verbindung $(SN)_2SnCl_6$ konnte nur IR-spektroskopisch beobachtet werden. Raman-Messungen wurden versucht, scheiterten aber an der starken Fluoreszenz der Substanz; definierte Banden wurden dabei nicht beobachtet. Für ein Massenspektrum ist die Substanz zu wenig flüchtig; seine Aussagekraft wäre auch fraglich, da außer dem Signal der SN-Gruppe (Masse 46) lediglich Hexachlorostannat beobachtbar wäre. Dies ist aber schon IR-spektroskopisch eindeutig identifizierbar. Daher wurde eine Methode gesucht, $(SN^+)_2SnCl_6$ auf einem unabhängigen Weg darzustellen.

Die Synthese aus - durch Erhitzen von $S_3N_3Cl_3$ gewonnenem - ClSN und $SnCl_4$ ist zwar so offensichtlich, daß sie sicher schon versucht wurde, das Experiment wurde aber trotzdem durchgeführt.
ClSN und $SnCl_4$ reagieren dabei zunächst nicht, erst bei längerer Reaktionszeit bilden sich Zersetzungsprodukte verschiedener Zusammensetzung; es ist jedoch keine Verbindung des angestrebten Typs erhältlich.
Daher Es wurde ein anderer Weg gewählt:

$S_3N_2Cl_2$ bildet mit Cl_2 unter Abspaltung von SCl_2 $S_3N_3Cl_3$ [23]. Der Mechanismus dieser Reaktion ist ungeklärt, es wurde jedoch eine ClSN-Zwischenstufe postuliert [24]. Es erschien daher plausibel, diese Reaktion in Gegenwart von $SnCl_4$ durchzuführen, da manche Teilchen im Moment des Entstehens oft reaktiver sind als sonst. Außerdem reagiert

$S_3N_2Cl_2$ nicht mit $SnCl_4$ (das wurde durch eigene Versuche gesichert), so daß hier keine unerwünschte Nebenreaktion zu erwarten ist.

In der Tat ist auf diesem Weg die gewünschte Substanz darstellbar. Ihre IR-Absorption liegt bei 1408 cm^{-1}, so daß das Ergebnis aus der Diimid/HCl-Reaktion als gesichert gelten kann.

Das dargestellte SN^+-Salz ist eine von wenigen Verbindungen mit diesem Kation und das erste mit Chloro-Anion.

3 Ab initio-Rechnungen an Schwefeldiimid, Thiazylamin und einer weiteren isomeren Struktur

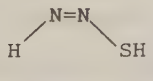
Das zentrale Ziel von ab initio-Rechnungen [25] ist die Ermittlung des gesamten Energieinhalts eines Atoms oder Moleküls, ausgehend von den Schrödinger-Gleichungen für die einzelnen Wellenfunktionen. Es geht also darum, möglichst gut angenäherte Lösungen für diese Gleichungen zu finden, da eine exakte Lösung für Systeme mit mehr als einem Elektron nicht mehr möglich ist. Die erhaltenen Ergebnisse sollen physikalisch sinnvoll und gleichzeitig rechnerisch praktikabel sein, was nicht - beides beliebig - gut verwirklicht werden kann. Der damit notwendige Kompromiß führt dazu, daß verschiedene Basissätze von Funktionen an die realen Orbitale - hier Molekülorbitale (MO) - angepaßt werden, die die MO-Funktionen mehr oder weniger gut beschreiben. Das ist bei kleineren Molekülen, die keine "großen" Atome enthalten, recht gut möglich. Der hier vorliegende Fall liegt bereits im Grenzbereich, weil Schwefel ein in diesem Sinne großes Atom ist. Das Hauptproblem ist die Vielzahl der zu berücksichtigenden Orbitale. Bei den hier betrachteten Molekülen zeigten Populationsanalysen für die einzelnen Orbitale, daß auch p-Orbitale am Wasserstoff und d-Orbitale am Stickstoff in die Rechnung eingehen müssen. Vermutlich wegen der großen Polarität der N-H-Bindung gibt es hier einen beträchtlichen Beitrag zur Bindungsenergie aus diesen - im klassischen Bild "unbesetzten" - Orbitalen.

Eine weitere Schwierigkeit liegt in der Fehlerbestimmung. Obwohl die Rechenverfahren quantitative Energiewerte liefern, läßt sich der absolute Fehler dieser Berechnungen nicht wie bei einer physikalischen Messung quantitativ angeben, da er vom betrachteten Molekül abhängt und somit für jeden Einzelfall individuell anders ist [26]. Angaben zum "Rechenfehler", d.h. zum Abstand zwischen errechnetem Ergebnis und wirklicher Energie, beruhen also auf empirischen Daten, die aus den Fällen gewonnen wurden, in denen man - z.B. spektroskopisch - die Energieinhalte überprüfen kann. Bei den Schwefeldiimid-Berechnungen ist dieses Problem aus zwei Gründen nur abgeschwächt vorhanden:
Erstens sind die Energiedifferenzen zwischen den einzelnen Strukturen groß genug, um auch bei geschätzten Fehlern signifikant zu sein,
zweitens geht es hier vor allem um die Differenzen in den Energieinhalten, d.h. letztlich um die relativen Stabilitäten. Mindestens bei den drei Diimid-Formen sollten die Fehler etwa gleich groß sein. Zur weiteren Steigerung der Genauigkeit bzw. Richtigkeit wurde bei sämtlichen Isomeren eine Strukturoptimierung durchgeführt; für die Struktur minimalen Energieinhalts wurden dann die absoluten Gesamtenergien berechnet.
Obwohl keine Strukturdaten etwa aus Röntgenstrukturanalysen oder Mikrowellenspektren verfügbar sind, kann eine Iteration über verschiedene Strukturparameter problemlos erfolgen - wenn auch mit erheblichem Aufwand -, da präzise Richtwerte für alle vorkommenden Bindungen aus den Daten von substituierten Schwefeldiimiden erhalten werden. Außer-

dem liegen die Werte für Bindungslängen und -Winkel innerhalb enger Toleranzen, so daß bei 5-atomigen Molekülen noch nicht zu viele Variationsmöglichkeiten vorkommen.

Eine NH-Bindungslänge z.B. liegt sicher im Bereich von etwa 1.0 bis 1.1 Å [27], von solchen Werten werden auch Schwefeldiimide nicht erheblich abweichen. Die Technik der Berechnung von Strukturparametern ist außerdem gut ausgebildet, da ab initio-Rechnungen heute erst an kleinen Molekülen möglich sind, von denen es nur selten eine Röntgenstrukturanalyse gibt. Eine solche würde auch gerade im Fall polarer Moleküle (der hier vorliegt) irreführende Voraussetzungen liefern, weil solche Teilchen im Kristall stark durch Nachbarn beeinflußt werden. Die ab initio-Rechnung betrachtet aber stets das völlig isolierte Molekül, ein Idealfall, der am ehesten in der Gasphase verwirklicht ist.

Da die Literatur trotz der offensichtlich schwierigen Zugänglichkeit der hier untersuchten Teilchen keine vergleichenden Stabilitätsanalysen dazu enthält, wurde im Rahmen dieser Arbeit ein recht großer Aufwand betrieben, um zu möglichst exakten Energiewerten zu gelangen. Der Vollständigkeit halber wurde außerdem eine Struktur untersucht, die bei den hier durchgeführten Umsetzungen sicher nicht vorkommt, aber ebenfalls ein Isomeres des Schwefeldiimids darstellt:



Die Literatur enthält dazu keine Daten, auch nicht über Derivate. Trotzdem erwies sich die Struktur bei den Rechnungen als überraschend stabil, stabiler jedenfalls als die Schwefeldiimid-Strukturen. Ein Vorkommen bei den Experimenten ist jedoch ausgeschlossen, weil dazu ein "Umsortieren" der N=S=N-Kette notwendig wäre. Die dazu notwendige Aktivierungsenergie geht aus den ab initio-Rechnungen natürlich nicht hervor.

STO-3G-Basis

STO-3G (Slater type orbitals, 3 Gauß-Funktionen pro Wellenfunktion) ist der einfachste der gebräuchlichen Basissätze zur Beschreibung von Atom- und Molekülorbitalen. Diese Methode wurde daher zunächst auf das vorliegende Problem angewandt, denn wenn die Energieunterschiede der einzelnen Strukturen schon mit dieser einfachen Basis sehr groß sind, ist eine Erweiterung der Basis nicht mehr nötig, was erhebliche Mengen an Computerleistung erspart.

Die errechneten Energieunterschiede sind jedoch recht gering, was zumindest bei den drei Diimid-Formen auch zu erwarten, bei den anderen weniger offensichtlich ist. STO-3G ist als Basis für Molekülorbitale nur in sehr eindeutigen Fällen brauchbar, weil sie ursprünglich zur Beschreibung von Atomorbitalen entwickelt wurde und auch hier nur die AO's in sogenannten wasserstoffähnlichen Atomen - also

Atomen mit nur einem Elektron - exakt annähert. Schon für andere Atomorbitale ist die Beschreibung nur angenähert möglich. Bei der Berechnung von Molekülorbitalen mit STO-3G geht man einfach von einer Linearkombination von AO's aus, was vor allem Besonderheiten, wie z.B. Polarisierung im Molekül, nicht angemessen beschreibt. Dieser Fall liegt hier vor, weil zum einen Atome mit sehr unterschiedlichen Elektronegativitäten (N und H) beteiligt sind und zum anderen Schwefel schon ein relativ großes Atom darstellt. Es wurden daher erweiterte Basissätze für die folgenden Rechnungen zugrundegelegt; außerdem waren die geringen Unterschiede in den Energien nach STO-3G der hauptsächliche Anlaß für die Strukturoptimierungen.

Zur Erhöhung der Genauigkeit und Verläßlichkeit (Richtigkeit) der Ergebnisse gibt es prinzipiell drei Strategien; angesichts der Ähnlichkeit der erhaltenen Werte mußten alle drei auf Brauchbarkeit geprüft werden:

(1) Verwendung größerer Basissätze, d.h. im Effekt: Annäherung der Molekülorbitale durch eine größere Zahl von Funktionen,
(2) Berücksichtigung von Polarisationsfunktionen (in den hier interessierenden Fällen sehr wichtig, s. unten)
(3) Berücksichtigung von Elektron/Elektron-Korrelationen (CEPA, Coupled Electron Pair Approximation).

Als größere Basissätze bieten sich vor allem DZ (Double Zeta) und TZ (Triple Zeta) -Funktionen an, wobei der Über-

gang von STO-3G nach DZ den größeren Gewinn erbringt. DZ-Funktionen unterscheiden sich in zwei wesentlichen Punkten von STO-3G:

(1) Es werden nicht mehr Atomorbitale mathematisch beschrieben und anschließend kombiniert, sondern sofort Molekülorbitale angenähert.
(2) Pro Orbital verwendet man zwei statt einer Funktion (bzw. drei bei TZ).

Dabei wurden auch gleichzeitig d-Orbital-Wechselwirkungen zwischen Schwefel und Stickstoff berücksichtigt. Durch eine Populationsanalyse, d.h. die Ermittlung der Besetzung einzelner Orbitale mit Elektronendichte, zeigte sich, daß die d-Orbitale des Stickstoffs etwa 4 bis 7 % (je nach Molekül) seiner Gesamt-Elektronendichte enthalten, obwohl im VB-Bild die d-Orbitale am Stickstoff "nicht betätigt" werden.

Dieser Wert erscheint zwar gering, muß aber zur Gesamtenergie in Schwefeldiimiden erheblich beitragen, denn durch seine Berücksichtigung verringerte sich der Abstand zur Minimumenergie bedeutend (bei H_2N-S≡N auf ca. 25 % im Vergleich zu den ohne d-Orbitale berechneten Werten).

Der Übergang von DZ nach TZ erbrachte einen geringen Effekt. Die Auswirkung solcher Basisvergrößerungen ist aber in hohem Maß abhängig vom betrachteten Molekül und muß daher in jedem Einzelfall getestet werden. Eine deutliche Energieverminderung war aber immerhin zu beobachten.

Da sich die Werte einander immer weiter näherten, mußte das Modell weiter verbessert werden, um signifikante Unterschiede zu erhalten. Eine Verfeinerung (Berücksichtigung von Polarisationsfunktionen) gehört eigentlich zwingend zum Modell, wenn es sich - wie hier - um polare Moleküle handelt.

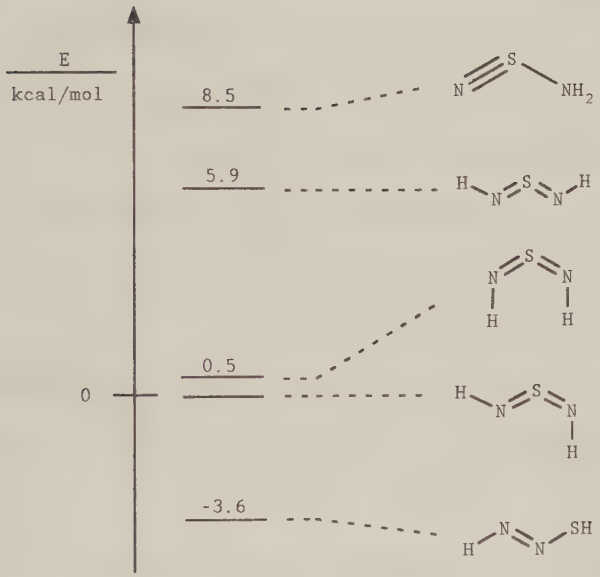
Polarisationsfunktionen bewerten quantitativ die Wirkung ungleichmäßiger Ladungsverteilung im Molekül, woraus ein Dipolmoment resultiert. Sie beeinflussen die Genauigkeit der Rechenergenbisse bei Dipolen beträchtlich. So war z.B. die Inversionsbarriere von NH_3 zunächst ohne Polarisation berechnet worden, was einen etwa doppelt so hohen Wert erbrachte, als sich später erwies.
Der Effekt ist im vorliegenden Fall nicht so groß, aber größer als beispielsweise der Übergang von DZ nach TZ; insgesamt ca. 20 % (wieder bei $H_2N\text{-}S{\equiv}N$).
Basisvergrößerung ist also nicht allein Garantie für verbesserte Ergebnisse.

Als letzter Schritt erfolgten Rechnungen nach dem CEPA (Coupled Electron Pair Approximation) -Modell. Dabei berücksichtigt man die Wechselwirkung mit Elektronen in Orbitalen, die nicht an der betrachteten Bindung beteiligt sind. Dieses Verfahren verspricht erhebliche Gewinne an Präzision bei nur geringfügig erhöhtem Verbrauch an Computerleistung. Ähnlich wie bei den anderen Modifizierungen

kann der Effekt im Einzelfall nur mittels Durchführung der entsprechenden Rechnungen beurteilt werden.
Der Gewinn durch CEPA-Rechnung liegt zwischen den durch Polarisationsfunktionen und dem durch Übergang von DZ nach TZ erhaltenen; da bei den CEPA-Modellen die gleichen optimalen Orbitalsätze verwendet und eine durch Strukturoptimierung erhaltene Molekülgeometrie verwendet wurde, liegen letztere wohl am nähsten an den wirklichen Werten.
Danach ergaben sich folgende Befunde:

(1) anti, syn-Schwefeldiimid ist die stabilste Diimid-Form.
(2) $H_2N-S\equiv N$ ist von allen Strukturen die am wenigsten stabile Form.
(3) Die bislang nie nachgewiesene oder auch nur postulierte Struktur H-N=N-SH ist von allen Strukturen am stabilsten.

Quantitativ sieht die Skala wie folgt aus:

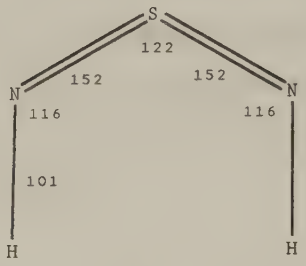


(Die anti, syn-Form wurde willkürlich auf Null gesetzt.)

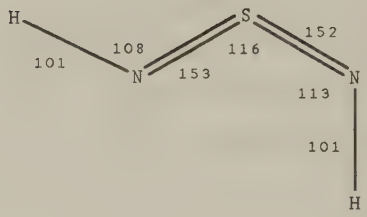
Die Geometrien aus den Strukturoptimierungen (Längenangaben in Å):

Bindungswinkel in Grad
Bindungslänge in pm

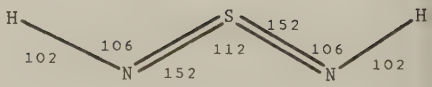
syn, syn



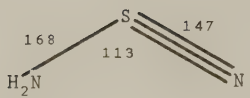
anti, syn

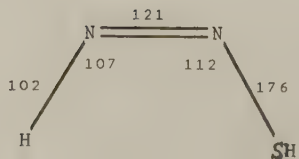


anti, anti



Thiazylamin





4 Beschreibung der Versuche

4.1 Hochaufgelöstes ^{15}N-NMR-Spektrum von Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid

Ein 10 mm-NMR-Rohr wurde mit einem 6 mm-Ansatz versehen und bei 200°C im Vakuum ausgeheizt. Höhere Temperaturen sind mit Rücksicht auf die Verformbarkeit des Rohres zu vermeiden. In das Rohr wurden 4.0 g (20 mmol) $[(CH_3)_3Si]_2N_2S$ und 0.17 g (2 mmol) C_6D_6 als Locksubstanz kondensiert. Nach Abschmelzen erfolgte die Messung in einem 400 MHz (93 kG)-NMR-Gerät bei einer effektiven Auflösung von ca. 1 Hz gegen NH_3 (l) als äußeren Standard*. Die Pulsweite betrug 6849 Hz, entsprechend 169 ppm; es wurden 9936 Spektren gemittelt.

Das Spektrum zeigt ein Singulett bei -49.6 ppm bezogen auf CH_3NO_2 mit einer Halbwertbreite von 8 Hz. Es wurden keine weiteren Signale beobachtet.

---

*Ich danke Herrn H. Kühne für die etwa einstündige Homogenisierung des Magnetfeldes.

4.2 ^{1}H-NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktion von Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid mit FSO_3H bei tiefen Temperaturen

Bei diesem Versuch ist auf völligen Ausschluß von Feuchtigkeit zu achten, weil das als Bezugspunkt verwendete FSO_3H-Signal sonst sehr breit wird und genaue Verschiebungen schwierig meßbar sind.

Ein 10 mm-NMR-Rohr wurde im Vakuum bei ca. 200°C ausgeheizt und 0.1 g ($4.6 \cdot 10^{-4}$ mol) Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid einkondensiert. Nach Erwärmen auf -80°C wurden 4 ml mehrmals destillierte Fluorsulfonsäure dazukondensiert, wobei durch wiederholtes Schüteln für Durchmischung gesorgt wurde. Das Rohr wurde unter Argon verschlossen und bei Temperaturen zwischen -40°C und +20°C vermessen. Dabei wurde die Temperatur in Schritten von je 10°C erhöht und die Feldhomogenität jeweils neu justiert. Um die Reaktion möglichst wenig zu beeinflussen, enthielt die Probe weder Standard- noch Locksubstanz. Die chemischen Verschiebungen der Signale wurden daher relativ zu dem der Fluorsulfonsäure gemessen und auf die übliche TMS-Skala umgerechnet. Die Verschiebung von Fluorsulfonsäure wurde - ebenfalls ohne Locksubstanz - in einer separaten Blindprobe gegen TMS gemessen, wobei reiner destillierter Fluorsulfonsäure eine geringe Menge Standard zugesetzt wurde.

Man erhält drei Signale: δ = 0.55 ppm $(CH_3)_3Si$

δ = 3.8 ppm (s) =NH

δ = 5.6 ppm (s) NH_4+

(t 1 : 1 : 1, Kopplungskonstante 59 Hz)

4.3 Reaktion von Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid mit Trifluormethylsulfonsäure

Reaktionsgleichung:

$$[(CH_3)_3Si]_2N_2S + 4\ CF_3SO_3H \longrightarrow CF_3SO_3^-NH_4^+ + 2\ CF_3SO_3Si(CH_3)_3 + \ldots$$

Ein 50 ml-Zweihalskolben wurde im Vakuum ausgeheizt und mit trockenem Argon gefüllt. In 15 ml trockenem Methylenchlorid wurde 1.5 g (10 mmol) frisch destillierte farblose Trifluormethylsulfonsäure emulgiert und innerhalb von 2 h eine Lösung von 0.5 g (2.3 mmol) Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid unter Rühren dazugetropft. Zunächst entstand ein schweres Öl, das langsam einen kristallinen Festkörper bildete. Der Ansatz wurde durch eine Umkehrfritte unter Argon filtriert und das Filtrat aufbewahrt. Der Rückstand wurde zweimal mit Methylchlorid gewaschen. Er ließ sich IR-spektroskopisch als Ammoniumtrifluormethylsulfonat identifizieren.

Ausbeute: 0.23 g (55 % bezogen auf die Silylverbindung).

Das Filtrat wurde auf -30°C gekühlt und das Methylenchlorid im Vakuum entfernt. Es verblieb ein bräunliches Öl, in dem durch GC/MS-Kopplung Trifluormethylsulfonsäure-Trimethylsilylester nachweisbar war.

4.4 Darstellung der Adduktverbindungen mit Lewis-Säuren

Bei der Darstellung der Zinnverbindungen ist Feuchtigkeit von vornherein rigoros auszuschließen, da die Produkte wegen ihrer geringen Löslichkeit und Flüchtigkeit von etwaigen Hydrolyseprodukten der Zinnhalogenide, z.B. SnO_2, nicht mehr trennbar sind. Daher wird die Darstellung in im Vakuum ausgeheizten Glasgefäßen unter mit P_4O_{10} getrocknetem Argon durchgeführt. Bei der Synthese der $SnCl_4$-Verbindung wird das Zinnchlorid nach Destillieren und Entgasen (Entfernen von HCl, das sich beim Destillieren wieder im Destillat löst) in den Tropftrichter kondensiert (nicht pipettiert).

Das Zinnbromid wird vor der Verwendung bei 10^{-3} Torr und Zimmertemperatur sublimiert, anschließend nicht mit einem Metall-, sondern mit einem Glasspatel umgefüllt und in einer "Glove Box" unter Argon aufbewahrt.

Bei den Quecksilberverbindungen genügt wegen deren wesentlich geringerer Hydrolyseneigung eine vorbereitende Sublimation (10^{-3} Torr/80°C), um Oxidreste zu entfernen.

$TiCl_4$ wurde wie $SnCl_4$ vorbehandelt.

4.4.1 $[(CH_3)_3Si]_2N_2S \cdot SnCl_4$ [19]

Ein Tropftrichter mit Glas-Schliffventil wurde im Vakuum ausgeheizt (ca. 200°C) und anschließend auf -50°C gekühlt. Dabei wurde als Kühlflüssigkeit n-Propanol verwendet, da dieses im Gegensatz z.B. zu Aceton bei tiefer Temperatur kein Schliffett löst. In den Tropftrichter wurden 0.26 g $SnCl_4$ (1 mmol), die vorher entgast worden waren, kondensiert und ebenfalls durch Kondensation in 10 ml trockenem CH_2Cl_2 gelöst.
In einem ausgeheizten 50 ml-Kolben wurden 0.23 g $[(CH_3)_3Si]_2N_2S$ (1.1 mmol, 10 % Überschuß) in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst und das Zinnchlorid inerhalb von 2 h zugetropft. Sofort bildete sich ein feiner weißer Niederschlag, dessen Menge im Verlauf des Zutropfens ständig zunahm. Nachdem der Feststoff abgesetzt hatte, wurde die überstehende gelbe Lösung dekantierend abfiltriert. Anschließend wurde zweimal mit jeweils CH_2Cl_2 digeriert, absetzen gelassen und erneut filtriert. Der Rückstand wurde bei 50°C im Vakuum getrocknet (10^{-3} Torr, 15 h) und in der Trockenbox unter Argon aufbewahrt.

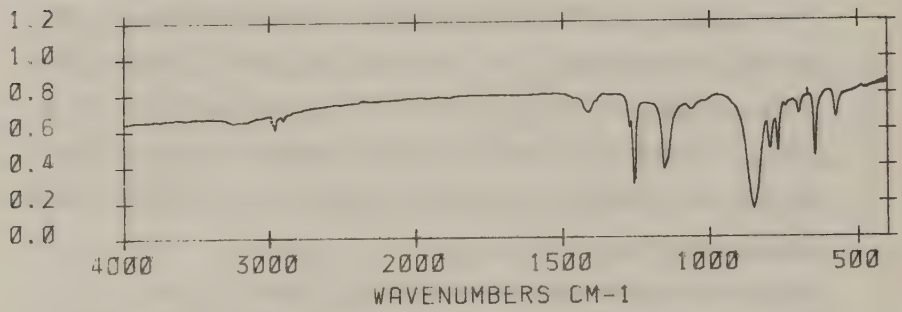
Ausbeute: 0.42 g (91 % bezogen auf $SnCl_4$).

Elementaranalyse:

$C_6H_{18}Cl_4N_2SSi_2Sn$ (466.9)

Ber. C 15.4 % H 3.9 % N 6.0 % S 6.9 %

Gef. C 15.2 % H 4.1 % N 6.0 % S 7.0 %



IR-Spektrum: 2954 (w), 2901 (w), 1413 (w), 1270 (m), 1256 (m), 1254 (m), 1152 (m), 850 (s), 794 (m), 769 (m), 697 (w), 643 (m), 572 (w) cm^{-1}.

4.4.2 $[(CH_3)_3Si]_2N_2S \cdot SnBr_4$

In einer ausgeheizten Zweischenkelapparatur mit D4-Fritte (nicht gröber) und zwei Young-Ventilen wurden 0.44 g (1.0 mmol) $SnBr_4$ in 30 ml trockenem CH_2Cl_2 gelöst und auf -80°C gekühlt, wobei ein Teil der Zinnverbindung ausfiel.
Dazu wurden unter ständigem Rühren (Magnetrührer) 0.23 g (1.1 mmol) $[(CH_3)_3Si]_2N_2S$ kondensiert. Nach beendeter Zugabe wurde das Gefäß unter Rühren auf Zimmertemperatur gebracht; es fiel währenddessen ein feiner gelblicher Niederschlag aus, dessen Menge auch nach Erreichen der Endtemperatur noch zunahm. Es wurde noch 3 h lang gerührt und anschließend der Niederschlag absetzen gelassen. Anschliessend wurde die überstehende gelbe Lösung dekantierend ab-

filtriert. Es darf nicht sofort filtriert werden, weil sonst der größte Teil des Niederschlags die Fritte passiert. Etwa die Hälfte des Methylenchlorids wurde zurückkondensiert, der Feststoff darin digeriert und nach Absetzen wieder filtriert. Beim Zurückkondensieren darf nichts von der Silylverbindung mitkondensieren; die Flüssigkeit muß also farblos sein. Kondensieren und Filtration wurden zweimal wiederholt und die flüchtigen Substanzen anschliessend im Vakuum entfernt. Das Produkt wurde dann in einer "Glove Box" in Argonatmosphäre entnommen.

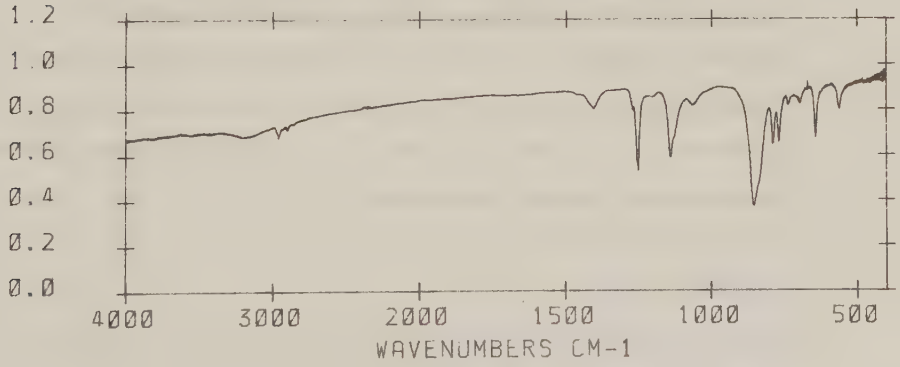
Ausbeute: 0.55 g (85 % bezogen auf $SnBr_4$).

Elementaranalyse:

$C_6H_{18}Br_4N_2SSi_2Sn$ (644.7)

Ber. C 11.1 % H 2.8 % N 4.3 % S 5.0 %

Gef. C 10.7 % H 3.0 % N 4.4 % S 4.8 %



IR-Spektrum: 2957 (w), 2898 (w), 1414 (w), 1263 (m), 1244 (m), 1238 (m), 1014 (w), 849 (s), 766 (m), 746 (m), 701 (w), 643 (m), 555 (w) cm^{-1}.

4.4.3 $[(CH_3)_3Si]_2N_2S \cdot HgX_2$ (X = Cl[a], Br[b])

Ein 50 ml-Zweihalskolben wurde im Vakuum ausgeheizt und mit trockenem Argon gefüllt. 0.27 g[a] bzw. 0.36 g[b] (1 mmol) des Quecksilberhalogenids wurden in 20 ml trockenem CH_2Cl_2 suspendiert. Das Reaktionsgefäß wurde auf -30°C gekühlt (n-Propanol/N_2) und unter Argon 0.3 g (1.5 mmol) $[CH_3)_3Si]_2N_2S$ zugegeben. Unter ständigem Rühren wurde der Ansatz innerhalb von ca. 10 h auf Zimmertemperatur erwärmt, wobei sich ein sehr feinpulvriger weißer Niederschlag bildete. Nachdem noch 1 d lang gerührt worden war, wobei die Menge des Niederschlags zunahm, wurde die überstehende gelborange Lösung dekantierend abfiltriert und der Niederschlag zweimal mit je 20 ml CH_2Cl_2 gewaschen, bis das Filtrat keine gelbe Färbung mehr zeigte. Der Niederschlag wurde im Vakuum getrocknet (10^{-3} Torr/Zimmertemperatur) und anschließend in eine ausgeheizte Sublimationsapparatur überführt. Bei 10^{-6} Torr/50°C wurde nicht umgesetztes Quecksilberhalogenid heraussublimiert; das Produkt blieb quantitativ zurück. Ausbeute: 0.33 g (70 %)[a] bzw. 0.37 g (66 %)[b] bezogen auf eingesetztes Quecksilberhalogenid.

Elementaranalyse:

a) $C_6H_{18}Cl_2HgN_2SSi_2$ (477.8)

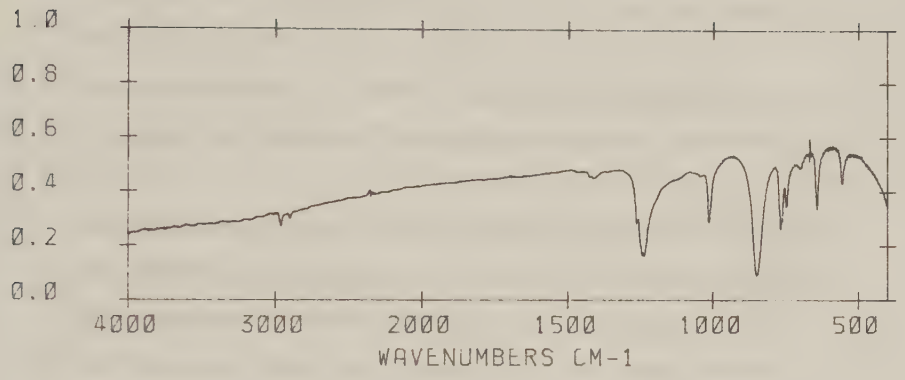
Ber. C 15.1 % H 3.8 % N 5.9 % S 6.7 %

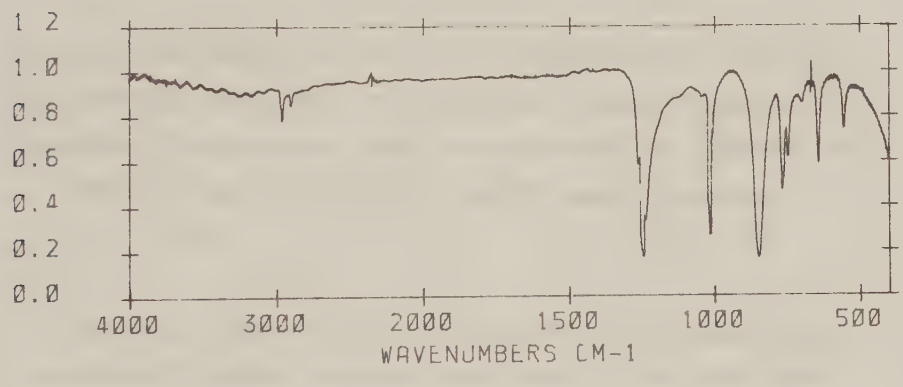
Gef. C 15.1 % H 4.1 % N 6.1 % S 6.3 %

b) $C_6H_{18}Br_2HgN_2SSi_2$ (566.7)

Ber. C 12.7 % H 3.2 % N 4.9 % S 5.7 %

Gef. C 12.3 % H 3.6 % N 5.2 % S 5.2 %





IR-Spektren:

(a) 2957 (w), 2898 (w), 1414 (w), 1263 (m), 1244 (m), 1238 (m), 1014 (m), 848 (s), 766 (m), 746 (m), 701 (w), 643 (m), 555 (w) cm^{-1}.

(b) 2956 (w), 2898 (w), 1263 (m), 1244 (s), 1236 (s), 1014 (s), 847 (s), 767 (m), 745 (m), 702 (m), 642 (m), 555 (w) cm^{-1}.

4.5 Reaktion von $[(CH_3)_3Si]_2N_2S \cdot SnCl_4$ mit HCl und DCl

Bei den Versuchen mit DCl ist wegen des schnellen H/D-Austausches in dieser Verbindung folgendes zu beachten:

(1) Die Verwendung von Kronig-Kitt-Verbindungen an der Vakuumapparatur ist zu vermeiden, da das darin enthaltene Kolophonium mit DCl Wasserstoff austauscht. Es dürfen daher nur Siliconfett oder Kel-F benutzt werden.

(2) Das Reaktionsgefäß wird vor der Umsetzung mit 1 atm DCl einige Stunden lang passiviert, d.h. hier: mit Deuterium belegt. Danach darf es nicht mehr mit H-aciden Verbindungen einschließlich Wasser, z.B. aus der Luft, in Verbindung kommen.

Die Verwendung von Quarzgefäßen wäre optimal, war aber nicht möglich, da keine entsprechenden Ventile in Quarzausführung zur Verfügung standen.

Reaktionsgleichung

$$2[(CH_3)_3Si]_2N_2S \cdot SnCl_4 \xrightarrow{4\ XCl} 2[X_2N\text{-}S{\equiv}N \cdot SnCl_4] + 4(CH_3)_3SiCl$$

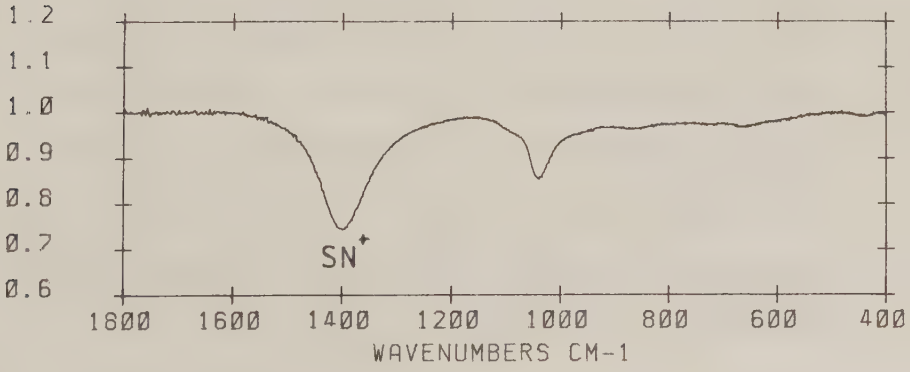
$$\downarrow 4\ XCl$$

$$(X = H, D) \qquad (NX_4^+)_2SnCl_6 + (SN^+)_2SnCl_6$$

In einem längere Zeit ausgeheizten Bombenrohr mit Teflonventil (ca. 15 ml Inhalt) wurden 47 mg (0.1 mmol) $[(CH_3)_3Si]_2N_2S \cdot SnCl_4$ vorgelegt. Es wurden 180 ml·0.1 bar HCl bzw. DCl hinzugefügt, was einem Druck von ca. 1.2 bar im Reaktionsgefäß entspricht. Höhere Drücke beschleunigen die Reaktion nicht, bei Drücken unterhalb von ca. 0.9 bar findet innerhalb von 1 d keine Reaktion mehr statt.

Nach einer Reaktionszeit von 1 d, während der das Gefäß öfter geschüttelt wurde, hat sich der Feststoff gelb gefärbt. Die bei Zimmertemperatur flüchtigen Substanzen werden im Vakuum abkondensiert; im Kondensat ist IR-spektroskopisch neben überschüssigem HCl bzw. DCl nur $(CH_3)_3SiCl$ nachweisbar.

Der feste Rückstand ist IR-spektroskopisch als Gemisch von $(NH_4)_2SnCl_6$ bzw. $(ND_4)_2SnCl_6$ und $(SN)_2SnCl_6$ identifizierbar.



4.6 Unabhängige Darstellung von $(SN^+)_2SnCl_6$

Bezüglich Vorbehandlung von Gefäßen und Edukten gilt hier aus den gleichen Gründen sinngemäß das gleiche wie bei den Lewis-Addukten.

Ein Zweischenkelgefäß mit Teflonventilen und D4-Fritte wurde längere Zeit ausgeheizt und anschließend in der Trockenbox mit 0.2 g (1.0 mmol) $S_3N_2Cl_2$ beschickt. Dazu kondensierte man nach Evakuieren 5 g (19 mmol) destilliertes und entgastes Zinn(IV)chlorid. Die Mischung wurde auf -80°C erwärmt und bei dieser Temperatur 3 g (42 mmol) Cl_2, getrocknet mit P_4O_{10}, einkondensiert. Dabei sind Reihenfolge und Temperatur unbedingt einzuhalten, weil sonst $(ClSN)_3$ entsteht. Der Ansatz wurde langsam auf Zimmertemperatur erwärmt und etwa 2 d reagieren lassen. Nach Ablauf der Reaktionszeit hatte sich eine rötlich-gelbe Lösung über einem gelben Festkörper gebildet. Es wurde auf -50°C abgekühlt und das Chlor durch Kondensation im Vakuum entfernt. Das Gefäß wurde wieder verschlossen, auf Zimmertemperatur erwärmt und der Feststoff mit der Flüssigkeit extrahiert. Nach Filtration durch die Fritte in den anderen Schenkel wurde die Flüssigkeit zurückkondensiert und der gleiche Vorgang noch zweimal wiederholt, bis die Flüssigkeit farblos war. Das Zinnchlorid wurde vom anderen Schenkel aus abkondensiert und das gelb gefärbte Produkt in der Trockenbox entnommen.

Ausbeute: 0.12 g (0.28 mmol) $(SN^+)_2SnCl_6$.

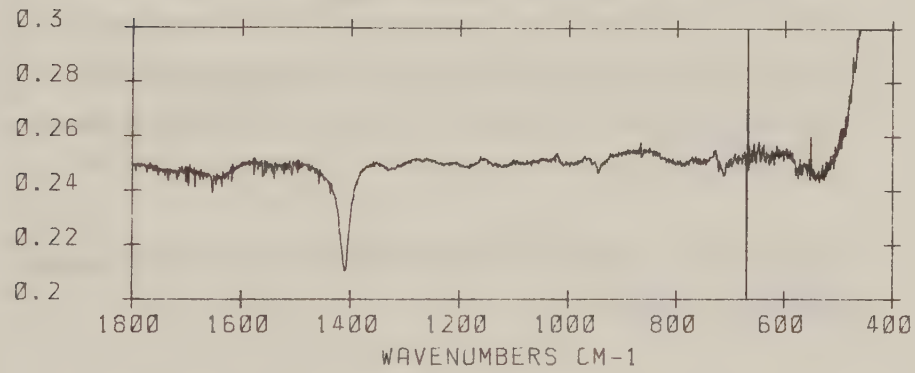
Da sich keine stöchiometrische Reaktionsgleichung angeben läßt, ist die Berechnung einer theoretischen Ausbeute nicht sinnvoll.

Elementaranalyse:

$Cl_6N_2S_2Sn$ (423.6)

Ber. C 0.0 % H 0.0 % N 6.6 % S 15.1 % Cl 50.2 %

Gef. C 0.2 % H 0.2 % N 6.8 % S 14.5 % Cl 49.6 %



IR-Spektrum: 1408 (s) cm^{-1}

Ausgangsverbindungen

Die Substanzen CF_3SO_3H, FSO_3H, Cl_2 sowie die Metallhalogenide waren handelsübliche Verbindungen der Qualitäten "zur Synthese" und "zur Analyse".

Methylenchlorid wurde ebenfalls in der Reinheit "zur Synthese" eingesetzt und vor der Verwendung mehrere Wochen lang mit CaH_2 unter Rückfluß getrocknet.

$S_3N_2Cl_2$, $[(CH_3)_3Si]_2N_2S$ und $(CH_3)_3SiN(CH_3)_2$ wurden nach üblichen Literaturmethoden [23, 9, 10], DCl durch Reaktion von D_2SO_4 mit NaCl dargestellt.

Die Vergleichssubstanz $CF_3SO_3Si(CH_3)_3$ wurde nach folgendem Verfahren synthetisiert:

$$2\ CF_3SO_3H + (CH_3)_3SiN(CH_3)_2 \longrightarrow CF_3SO_3Si(CH_3)_3 + CF_3SO_3^-NH_2(CH_3)_2^+$$

Zu einer Emulsion von 5 g CF_3SO_3H in 30 ml trockenem CH_2Cl_2 wurde unter Rühren langsam (ca. 1 h) eine Lösung von 2 g $(CH_3)_3SiN(CH_3)_3$ in 20 ml CH_2Cl_2 getropft. Nachdem noch eine weitere Stunde gerührt worden war, wurde filtriert (Schutzgas), die Lösung im Vakuum eingeengt und der Rückstand schließlich bei 12 Torr destilliert.
Siedepunkt: 32°C/12 Torr [28].

5 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Untersuchung von Reaktionen der Schwefeldiimide.

Dabei wird eine ungewöhnliche Umlagerungsreaktion der Diimid- in die Thiazylform beobachtet, die ein Molekül mit dem recht seltenen Thiazyl-Kation SN^+ liefert. Zur Identitätsprüfung dieser Verbindung wird eine Synthese angegeben, die das Produkt auf einem unabhängigen Weg liefert. Dabei wird erstmalig ein Thiazylkation mit Chloro-Anion synthetisiert.

Infolge des überraschenden Reaktionsverlaufs werden umfangreiche ab initio-Rechnungen am Schwefeldiimid und Tautomeren mit großen Basissätzen durchgeführt, wobei deren relative Stabilität ermittelt wird.

Schließlich werden - als Ausgangsverbindungen - mehrere neue Schwefeldiimid-Lewissäure-Adduktverbindungen hergestellt, von denen bisher nur ein Vertreter bekannt ist.

6 Literatur

1. W. Berg, M. Goehring, W. Malz: Z. Anorg. Allg. Chem. 283, 13 (1956).
2. M. Becke-Goehring: Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 2, 14 (1960).
3. M. Herberhold et al.: Z. Naturforsch. 40B, 1229 (1986).
4. M. Becke-Goehring, J. Messner: Z. Anorg. Allg. Chem. 268, 47 (1952).
5. P. O. Tchir, R. D. Spratley: Can. J. Chem. 53, 2318 (1975).
6. B. Cohen, A. C. McDiarmid: Angew. Chem. 75, 207 (1963).
7. A. Haas, P. Schott: Chem. Ber. 101, 3407 (1968).
8. K. Tebbe: Dissertation, Bochum 1983.
9. O. J. Scherer, R. Wies: Z. Naturforsch, 25b, 1486 (1970).
10. C. Glidewell, D. W. H. Rankin: J. Chem. Soc. (A), 279 (1970).
11. H. W. Roesky: Advances 22, 239 (1980).
12. A. Haas, C. Klare: Chem. Ber. 118, 4588 (1985).
13. A. Haas: Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 25, 167 (1984).
14. G. Fritz, D. Kummer: Z. Anorg. Allg. Chem. 308, 105 (1961).
15. R. J. Gillespie: Accounts Chem. Res. 1, 202 (1968).
16. H. Günther: NMR-Spektroskopie, Thieme Verlag, Stuttgart 1973, S. 286.
17. L. H. Sommer, K. W. Michael, W. D. Korte: J. Am. Chem. Soc. 89, 868 (1967).

18. M. F. Lappert, G. Srivastava: Inorg. Nucl. Chem. Lett. 1, 53 (1965).

19. H. W. Roesky, H. G. Schmidt, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick: Chem. Ber. 116, 1411 (1983).

20. K. Raghavachari, R. C. Haddon: J. Phys. Chem. 87, 1308 (1983).

21. F. A. Cotton, G. Wilkinson: Anorganische Chemie Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1974, S. 551

22. A. Golloch, M. Kuss: Z. Naturforsch. B27, 1280 (1972)

23. W. L. Jolly, K. D. Maguire, D. Rabinovich: Inorg. Chem. 2, 1304 (1963).

24. A. Haas, priv. Mitteilung.

25. P. Carsky, M. Urban: Ab initio calculations. In: Lecture Notes in Chemistry (16), Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York 1980

26. V. Staemmler, priv. Mitteilung.

27. Tables of Interatomic Distances, The Chemical Society of London, 1958.

28. H. W. Roesky, H. H. Giere: Z. Naturforsch. 25b, 773 (1970).

Lebenslauf

Name:	Norbert Wingender	
geboren:	14. Juni 1959 in Essen	
Eltern:	Alfried Wingender (Beamter)	
	Helene Wingender	
Grundschule:	1965 - 1968	Wickenburg-Schule, später Winfried-Schule in Essen
Gymnasium:	1968 - 1978	Carl Humann-Gymnasium in Essen
Universität:	ab 1978	Universität Bochum
Diplom:	Juli 1984	
Dissertation:	seit September 1984 unter Leitung von Herrn Prof. Dr. mult. A. Haas	

Seit 1985 Inhaber einer Stelle als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Anorganische Chemie der Universität Bochum.